

\*\* Result [Patent] \*\* Format(P801) 08. Nov. 2001 1/ 1  
Application no/date: 1992-264887 [1992/10/02]  
Date of request for examination: [1999/09/20]  
Public disclosure no/date: 1993-212806 [1993/08/24]  
Examined publication no/date (old law): [ ]  
Registration no/date: [ ]  
Examined publication date (present law): [ ]  
PCT application no:  
PCT publication no/date: [ ]  
Applicant: BANTEIKO AG  
Inventor: DAGURASU SHII NETSUKAAZU, RICHIYAADO EFU RAITO  
IPC: B29C 67/00 B29C 35/08 #B29K105:24  
Expanded classification: 142  
Fixed keyword: R002, R010, R013, R060  
Title of invention: METHOD FOR PRODUCING THREE-DIMENSIONAL OBJECT  
Abstract:  
PURPOSE: (J)A repeat section pattern is integrated about the section pattern that a serial body adjoins continuously that is decolored to which the film of an optical hardenability composite including an optical answer agent is applied and is colored selectively in the section pattern of the body that is formed, and coloration of an element selected is enabled independently.  
Additional word:Fault \*\* data//CAD / CAM data//Feel characteristics//BENZOSUPIROPIRAI capsule  
CONSTITUTION:HOTOKUROMIKKUSU material of the achromatic dyestuff that is colored by irradiation or the dyestuff that can be photo bleached is mixed to the optical hardenability composite. After scanning to harden the single-layer X-Y layer that forms a three-dimensional body//The layer is scanned or is irradiated. A part from which a layer was selected is colored or is bleached. These processes are done repeatedly to the section pattern that forms a body just continuously. The element that a three-dimensional body selected that laminated the X-Y layer is colored or is bleached. HOTOKUROMIKKU material is selected so that it becomes an irradiation wavelength using the X-Y layer to harden, and it becomes a different wavelength.  
( Automatic Translation )

[Other Translation]

[Other Drawings...]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-212806

(43)公開日 平成5年(1993)8月24日

(51)Int.Cl.  
B 29 C 67/00  
35/08  
// B 29 K 105:24

識別記号  
8115-4F  
9156-4F

F I

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平4-264887

(22)出願日 平成4年(1992)10月2日

(31)優先権主張番号 770, 123

(32)優先日 1991年10月2日

(33)優先権主張国 米国 (U.S.)

(71)出願人 592107484

スペクトラ・グループ・リミテッド・イン  
ク

アメリカ合衆国・オハイオ・43537・マウ  
ミー・スイート・エイチ・インディアン・  
ウッド・サークル・1722

(72)発明者 ダグラス シー・ネッカーズ

アメリカ合衆国・オハイオ州・ペリスパー  
グ・セカー・ウッズ・108

(72)発明者 リチャード エフ・ライト

アメリカ合衆国・オハイオ州・デイトン・  
スイスウェイ・ドライブ・6818

(74)代理人 弁理士 志賀 正武 (外3名)

(54)【発明の名称】三次元物体の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】本発明は、他のエレメントとは異なって着色された、選択されたエレメントを有する三次元物体の製造方法を提供する。

【構成】 a. 光応答性剤を含有する光硬化性組成物のフィルムを提供し、b. 前記フィルムを、形成されるべき物体の断面パターンにおいて照射し、c. 異なる色に着色されるべき前記選択されたエレメントに相当する前記断面パターンの1以上の部分を、選択的に、前記光応答性剤を活性化させる照射を用いて照射し、ここで、前記光応答性剤が、前記断面パターンの選択された照射部分に着色する、または、前記断面パターンの選択された照射部分から脱色し、d. 前記工程a、b、およびcを繰り返して、前記物体の連続して隣接する断面パターンを形成し、e. 前記断面パターンを一体化して三次元物体を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 他のエレメントとは異なって着色された、選択されたエレメントを有する三次元物体の製造方法であり、

- a. 光応答性剤を含有する光硬化性組成物のフィルムを提供し、
- b. 前記フィルムを、形成されるべき物体の断面パターンにおいて照射し、
- c. 異なる色に着色されるべき前記選択されたエレメントに相当する前記断面パターンの1以上の部分を、選択的に、前記光応答性剤を活性化させる照射を用いて照射し、ここで、前記光応答性剤が、前記断面パターンの選択された照射部分に着色し、または、前記断面パターンの選択された照射部分から脱色し、
- d. 前記工程a、b、およびcを繰り返して、前記物体の連続して隣接する断面パターンを形成し、
- e. 前記断面パターンを一体化して前記物体を提供することからなる、三次元物体の製造方法。

【請求項2】 前記光応答性剤が光漂白性染料である、特許請求の範囲第1項に記載の方法。

【請求項3】 前記光応答性剤が、光分解性壁部形成ポリマーにおいて、マイクロカプセル化されたカラーブリカーサである、特許請求の範囲第1項に記載の方法。

【請求項4】 前記光応答性剤が、カラーブリカーサを含有する光軟化性マイクロパーティクルである、特許請求の範囲第1項に記載の方法。

【請求項5】 前記光硬化性組成物が、複数の光応答性剤を含有し、各光応答性剤は、前記物体の選択された部分が異なって着色可能なように、異なった色の形成制御をする、特許請求の範囲第1項に記載の方法。

【請求項6】 前記工程cが、前記工程bの後に行なわれる、特許請求の範囲第1項に記載の方法。

【請求項7】 前記工程cが、前記工程bと同時に行なわれる、特許請求の範囲第1項に記載の方法。

【請求項8】 前記光応答性剤が、光漂白性光重合開始剤である、特許請求の範囲第7項に記載の方法。

【請求項9】 他のエレメントとは異なって着色される、選択されたエレメントを有する三次元物体の製造方法であり、

- a. 光硬化性組成物のフィルムを提供し、
- b. 前記フィルムを、形成されるべき物体の断面パターンにおいて照射し、
- c. 異なる色に着色されるべき前記選択されたエレメントに相当する前記断面パターンの1以上の部分に、染料を付着させ、
- d. 前記工程a、b、およびcを繰り返して、前記物体の連続して隣接する断面パターンを形成し、
- e. 前記断面パターンを一体化して前記物体を提供することからなり、ここで、前記工程cが、前記工程bの前または後に行なわれる、三次元物体の製造方法。

【請求項10】 前記染料が、前記光硬化性組成物と反応可能であり、これにより前記光硬化性組成物において前記染料が固着する、特許請求の範囲第9項に記載の方法。

【請求項11】 他のエレメントとは異なる感触特性を有する選択されたエレメントを有する三次元物体の製造方法であり、

- a. 感触特性を変えることが可能な光応答性剤を含有する光硬化性組成物のフィルムを提供し、
- b. 前記フィルムを、形成されるべき物体の断面パターンにおいて照射し、
- c. 前記光応答性剤を活性化させる照射により、異なった感触特性が所望される、前記選択されたエレメントに相当する前記断面パターンの1以上の部分を、選択的に照射して、前記選択された部分の感触特性を変え、
- d. 前記工程a、b、およびcを繰り返して、前記物体の連続して隣接する断面パターンを形成し、
- e. 前記断面パターンを一体化して前記物体を提供することからなる、三次元物体の製造方法。

## 20 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、断層撮影データまたはCAD/CAMデータからの三次元モデルの製造に関する。ここで、モデルは、1以上のエレメントまたは部分を含有しており、各エレメントまたは部分は、互いに異なる色または独自のテクスチャ、弾性、または、その他の感触特性を有している。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 照射により架橋および固体化する組成物に照射することにより、三次元物体またはモデルを製造する、いくつかの方法および装置が、開発されている。スワインソンによる米国特許第4041476号および第4228861号は、放射線のインターフェーティングビームを用いて、いちいち容積を走査することにより、独立に各点を固体化させて、三次元物体を形成することを開示している。スワインソンの方法は、複雑で高価である。

【0003】 ハルによる米国特許第4575330号は、固体化した光重合可能な組成物の連続した薄層を積

40 層させることにより、三次元物体を製造する方法を開示している。この方法は、立体石版印刷として知られるようになったものである。このハルの特許に記載されたある実施態様においては、三次元物体は、組成物のバスに浸されたプラットフォームの表面に、光硬化性組成物の薄層を設け、レーザービームを用いてこの層を走査することにより形成されている。レーザーは、モデルのX、Y次元を制御する。Z次元は、モデルの断面に相当する各連続層が重合または架橋した後、プラットフォームをより深くさげることにより、制御されるものである。

50 【0004】 他の三次元物体製造方法は、ブルメンター

ルによる米国特許第4940412号に記載されており、この方法においては、透明および不透明な部分を有するハードコピーイメージが、三次元物体を製造するために、連続して積層されて接着される層を形成するための写真工程におけるマスクとして使用されるものである。

【0005】前記方法によりあらかじめ製造されたモデルは、本質的に、色およびテクスチャにおいて、均一である。選択されたエレメントは、独自に着色可能であり、または独自のテクスチャ、弾性、またはその他の接触特性に寄与可能である、モデルを製造することが望まれている。

【0006】

【課題を解決するための手段および作用】本発明によれば、独自に色のついたエレメントまたは独自に感触特性を有するエレメントを有する、三次元物体が製造される。本発明の好ましい実施態様においては、三次元物体が立体石版印刷により製造される。

【0007】ある実施態様においては、光応答性剤が、光硬化性組成物に混合される。物体の各単層が形成されると、その単層は、前記光応答性剤が、モデルの一部の感触特性を変化、漂白、または着色させる、光応答性剤を選択的に添加する照射を用いて、走査される。色または感触特性変化の走査は、単層を形成する照射前、照射中または照射後に行なうことが可能である。

【0008】本発明の他の実施態様においては、光漂白性光重合開始剤の組み合わせが、光硬化性層を硬化させるために使用される。モデルのあらかじめ選択された部分を硬化させるために使用される照射は、そのモデル部分において所望される色に基づいて、選択される。すなわち、光硬化性組成物における光重合開始剤のうちの一つを漂白する照射を選択することにより、光硬化性組成物が、ラジカルまたは漂白された光重合開始剤により発生した他の反応性種により硬化され、一方、漂白されていない光重合開始剤は、硬化された部分における層を着色するものである。他の色が所望されるモデルの他の部分においては、光硬化性層が、光重合開始剤が前記層を着色する一方で、層を硬化させる他の光重合開始剤を漂白する照射により、硬化される。

【0009】本発明の他の実施態様においては、実質的に無色のカラーフォーマが、光分解性組成物においてマイクロカプセル化され、または、光軟化性組成物に混合されてマイクロパーティクルに形成される。これらの試剤は、光硬化性組成物に混合される。光硬化性層への照射後または照射と同時に、マイクロカプセルまたはマイクロパーティクルが、選択的に、含有されたカラーフォーマを遊離させる、破壊させる、または分解させる、それぞれの波長において、選択的に照射される。カラーフォーマは、光ポリマまたは組成物における他の試剤と反応して、カラーフォーマを着色し、モデルの一部を着色

する。本発明の他の実施態様においては、インクジェットまたは類似の技術が、選択的に断面層の部分において、反応性または不反応性染料を定着させることに使用される。ここで、色は、層が硬化すると染料が層内で反応またはトラップされるようにして、付けられる。

【0010】定義

”感触特性”という言葉は、ここでは、テクスチャ、反発弹性 (resilience)、弾性 (elasticity)、硬度などを意味する。

10 【0011】”エレメント”という言葉は、ここでは、脳のモデル内の腫瘍またはひざのモデル内のじん帯などのモデルの部分を意味する。

【0012】”X-Y層”という言葉は、ここでは、三次元物体を形成するために、独立に走査され、または照射され、および積層される、三次元物体の単層またはシングル断面を意味する。

【0013】

【実施例】本発明は特に、立体石版印刷に関する使用について記載するが、当業者にとって、この教示が前記ブルメンタルの特許に記載されたような、他の三次元物体の製造方法に変換されて使用可能であることは、明らかである。

【0014】本発明はまた、色限定または感触特性限定照射工程が、断面パターンが照射された後、行なわれる方法に関して、記載する。前者の工程が後者の工程の前、後、または同時に行なわれることが可能であることは、当業者には明らかである。

【0015】本発明のある実施態様によれば、ホトクロミック材料が光硬化性組成物に混合される。ホトクロミック材料は、照射により着色される無色染料または光漂白可能な染料でもよい。各X-Y層を硬化させるために走査した後、その層は、走査または照射されて、層の選択された部分が着色され、X-Y層が積層されると、三次元物体の選択されたエレメントが着色されることになる。立体石版印刷工程においては、層は、プラットフォームがZ一次元に低下すると、自動的に層が積層される。ブルメンタル方法においては、層は、機械的に積層される。

【0016】光漂白性染料を含有する光硬化性組成物の場合には、X-Y層は、引き続き、色が所望でない選択された部分に照射される。光着色性剤の場合には、色が所望であるところのX-Y層の部分が、引き続き照射される。ホトクロミック剤は、X-Y層を硬化させるために使用される照射に応答不可能である。また、層が硬化すると、この試剤は、着色または漂白される。したがって、X-Y層を硬化させるのに使用される照射波長とは異なる波長において、敏感であるホトクロミック材料が、選択される。この方法においては、色が所望であるまたは所望でないX-Y層の部分を引き続いて照射することにより、着色されたエレメントが、三次元物体にお

いて形成可能である。

【0017】本発明の前記実施態様において有用な光漂白性染料の例は、本技術分野において良く知られており、1991年2月1日に提出された米国特許出願第07/649100号に記載されたベンゾスピロピランのメロシアナイン変形 (merocyanine transformations) を含有する。

【0018】前記ホトクロミック剤が、モデルの所望の色の濃さを有する量で、使用される。典型的な光硬化性組成物は、100部のモノマーあたり、約0.02から1部のホトクロミック染料を含有可能である。

【0019】前記実施態様において有用な光着色性染料の例もまた、本技術分野において良く知られており、1991年2月1日で提出された米国特許出願第07/649100号に記載されたベンゾスピロピランを含有する。

【0020】本発明の他の実施態様は、ジアゾケミストリを利用するものである。モノマ、ジアゾ化合物、および光重合開始剤を含有する、光硬化性X-Y層は、可視光線を用いて照射され、三次元物体の固体部分に相当する部分を硬化する。各X-Y層が形成された後、色が所望でないX-Y層の部分は、紫外線を用いて照射される。X-Y層は、次いで、照射されていない部分を選択的に着色するための、ブループリントにおいて使用される処理と類似の処理、すなわち、アンモニア蒸気を用いて処理される。

【0021】本発明の実施態様において有用なジアゾ化合物は、本技術分野において良く知られており、従来のブループリントで使用された化合物を含有する。アンモニアガス処理は、照射の後、アンモニアガスの充満した部屋において行なうことができる。

【0022】本発明の他の実施態様によれば、カラーフォーマまたはカラーブリカーサを含有する、マイクロカプセルまたはマイクロパーティクルが、調製される。マイクロカプセルの壁部は、日本特許公告52-34488(1977年9月3日)に記載されているような光分解性壁部形成ポリマから形成可能である。または、光軟化性マイクロパーティクルは、米国特許第4,788,125号に記載されているように、光軟化性組成物から形成可能である。または、カラーフォーマは、日本特許公告44-17733(1969年8月4日)に記載されているような、マイクロカプセル壁部を破壊する、光分解性剤を用いて、マイクロカプセル化が可能である。前記文献に記載されているように、カラーフォーマを光感応性マイクロカプセルまたは光感応性マイクロパーティクルに混合することにより、光応答性でないカラーフォーマが、光応答性となるものである。X-Y層硬化後、マイクロカプセルまたはマイクロパーティクルを化学線照射することにより、マイクロカプセルまたはマイクロパーティクルの壁部が分解し、カラーフォーマが遊

離する。ホトクロミック剤の場合には、カラーブリカーサが選択的に、X-Y層の硬化に独立して、選択的に遊離可能であるように、マイクロカプセルまたはマイクロパーティクルの感応性は、光硬化性組成物のそれとは異なる。

【0023】本発明の特別の実施態様においては、光硬化性組成物は、独立に異なるカラーフォーマを含有するマイクロカプセルまたはマイクロパーティクルの多数のセットを含有可能である。たとえば、それぞれ、シア

ン、マゼンタおよびイエローのマイクロカプセルまたはマイクロパーティクルは、X-Y層の所望の部分に所望の色が製造されるように、X-Y層の選択された部分に、選択的に、異なるバンドの照射が行なわれる。たとえば、黄色が所望であるエレメント内のX-Y層の部分に於いては、層は、イエローのカラーフォーマ含有マイクロカプセルまたはマイクロパーティクルを分解する照射によって、照射される。X-Y層のこの部分は、シアン含有またはマゼンタ含有マイクロカプセルまたはマイクロパーティクルを分解する照射には、照射されない。同時に、赤が所望であるエレメントに相当するX-Y層のこれらの部分においては、層は、シアン含有マイクロカプセルまたはマイクロパーティクルを分解する照射にこれらの部分を照射することなしに、マゼンタ含有およびイエロー含有マイクロカプセルまたはマイクロパーティクルを分解する照射に照射される。

【0024】カラーフォーマは、本質的に無色の化合物である。典型的には、これらは、酸または塩基と反応することにより、着色される。したがって、マイクロカプセルまたはマイクロパーティクルから遊離したカラーフォーマを着色するためには、酸または塩基性化合物が、光硬化性化合物に混合されなければならない。または、形成されたポリマが、酸性または塩基性である場合に

40 は、カラーフォーマの現像剤として機能可能である。

【0025】カラーフォーマの有用な例は、本技術において良く知られており、米国特許第4,399,209号に記載されている。

【0026】本発明の他の実施態様によれば、光硬化性組成物は、2以上の光漂白性光重合開始剤の組み合わせを含有する。この実施態様によれば、X-Y層は、X-Y層が形成されるとき、その層から色が減されることにより、選択的に着色可能である。この場合、X-Y層は、硬化させるために、同じ波長の照射に、均一に照射されるわけではない。むしろ、層の各部分は、X-Y層

の特別な部分に所望な色に基づいて選択された波長で、照射される。本発明のこの実施態様においては、シアノ、マゼンタ、およびイエロー光漂白性光重合開始剤の組み合わせが使用される。これらの光重合開始剤は、重合が開始するとき、漂白する。漂白性光重合開始剤のあるものは、重合が、開始ラジカル中間体を製造し、光重合開始剤が色を失う、還元性電子伝達 (reductive electron transfer) により開始される (文献: Chesneau and Neckers, J. Photochem, 42, 269 (1988)).

【0027】基準色において三次元物体を形成するための減色分離モデルは、このようにして可能である。フォトポリマが形成されると漂白される、シアノ、マゼンタ、およびイエロー光重合開始染料を含有するモノマ混合物が調製される。これらの吸収は、個々に活性化され、漂白可能なように、注意深く合わされなければならない。開始は、シアノ、マゼンタ、またはイエロー吸収波長に調整された照射により起こる。コンピュータインプットにより、照射工程の波長、電力および期間が制御され、これにより、X-Y層形成のみならず、各部の色も制御される。たとえば、もし開始が黄色吸収光重合開始剤により引き起こされると、ポリマ形成は、この点で、青色の物体を製造する。もし開始がマゼンタ光重合開始剤により引き起こされると、ポリマ形成は、この点で、緑色の物体を製造する。もし開始がシアノ吸収染料により引き起こされると、この部分は、オレンジ色である。

【0028】本発明のこの実施態様に有用な光重合開始剤の例としては、米国特許第4 772541号に記載のダイボレート光重合開始剤、1991年5月20日に出願された係属中の米国特許出願07/702886に記載されたフルオロン、および、1991年2月1日に出願された米国特許出願07/649100に記載されたベンゾスピロビランが、含有される。

【0029】本発明の他の実施態様においては、モデルの選択された部分またはエレメントは、色が所望される点において、ポリマに染料を選択的に反応させるなどして、着色可能である。ある場合には、色が所望であるところのX-Y層のこれらの部分に着色されたモノマを選択的に付着させると同様の技術、または、インクジェットを用いることによりポリマが高分子化されると、ローズベンガルアクリレート、たとえば、3-ヒドロキシローズベンガルのアクリレートエステルなどの反応性着色モノマが、ポリマに反応可能となる。すなわち、色が所望されるX-Y層のこれらの部分におけるX-Y層に、反応性染料を付着させ、染料付着後、直ちに層を照射することにより、染料は、付着された部分に於けるX-Y層に固着する。または、反応性のない染料は、X-Y層を硬化させる前に、類似の形態で、層に付着可能で

ある。X-Y層の引き続く高分子化は、染料を留めて、所望の色を製造するものである。反応性のない染料を使用すると、プレメンタル工程を用いて三次元物体を形成することが両立されるが、にじみまたはひろがりの問題が、立体石版工程においておきる可能性がある。ここで、Z方向にプラットフォームが低下すると、X-Y層は、次いで光硬化性組成物に浸されるものである。

【0030】本発明の実施態様において使用可能な他の反応性染料の例としては、ビニル基を含有するように変成された染料が挙げられる。反応性のない染料の例は、本技術分野において容易に入手可能である。

【0031】選択的な色を製造する観点からは、光硬化性組成物の組成は、特に重要ではない。光硬化性組成物において有用な、モノマ、オリゴマ、および光重合開始剤の例は、デュポンの欧州特許0393672号およびハルの米国特許第4575330号に開示されている。

【0032】本発明のさらなる実施態様によれば、三次元モデルの選択された部分の感触特性が、変えられている。本発明のこの実施態様によれば、架橋度は、X-Y層の選択された部分で増加し、感触差異を形成するものである。本発明の主な適用のうちの一つは、三次元解剖学的モデルの製造である。これらのモデルにおいては、種々の解剖学的特徴の、異なる感触、テクスチャー、または弾性を模倣するため、モデルのある部分の感触特性を変化させることが望ましい。たとえば、ひざのモデルの製造においては、多く架橋した本質的に弾性的でないポリマの骨部を形成し、より弾性的なポリマからじんたいを形成することが望ましい。

【0033】モデルに異なった感触特性を付与するある技術は、X-Y層を照射して、層を形成しているポリマにおける架橋の第1レベルを形成することである。次いで、さらなる架橋が、さらなる照射により層の選択された部分に導入される。また、結果として異なった感触特性を示すことになる、架橋度の差異は、X-Y層が走査されるとき、レーザービームの強度を調節することにより、形成可能である。

【0034】架橋度を調整しながら異なった感触性を形成するために使用可能な化学作用は、オキシムアクリレートに基づくものであり、文献 (Kumar, G. S., and Neckers, D. C., "Laser-induced ThreeDimensional Photopolymerization Using Visible Initiators and UV Cross-Linking by Photosensitive Monomers" Macromolecules Vol. 24, No. 15, p 4322 (1991)) に詳細に記載されている。オキシムアクリレートは、UV域において吸収最大を有する。この文献は、高圧水銀ランプまたはHe-Cd UV

レーザを用いるペンダント基の光架橋、および、アルゴンイオンレーザを用いる可視重合開始剤によるオキシムアクリレートの光重合の研究を開示している。このように、この実施態様におけるX-Yレーザは、可視光レーザを用いる走査により重合可能であり、UVレーザを用いる第2走査は、架橋度を変化させ、感触差異を形成す

るのに使用可能である。

【0035】以上、本発明を実施例を参照して詳細に説明したが、当業者にとって、添付の特許請求の範囲に記載された発明の範囲を逸脱することなく、種々の変換をすることが可能であることは明らかであろう。